

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОТЖИГА АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

В.Ю. Армеев, В.И. Михайлов, В.Г. Ральченко, В.Е. Стрельницкий

Получены спектры комбинационного рассеяния света в аморфных углеродных пленках, подвергнутых отжигу сканирующим лазерным лучом. Проведено сравнение с результатами термического отжига.

Получение и обработка аморфных алмазоподобных углеродных пленок (АПП) привлекают в последнее время большое внимание в силу экстремально высоких значений некоторых их характеристик, таких как твердость, химическая стойкость, удельное электросопротивление, прозрачность в ИК диапазоне и др. /1/. Подобные свойства, близкие во многих отношениях к параметрам алмаза, объясняются наличием в структуре АПП помимо графитообразующей атомной связи sp^2 еще и определенной доли связи sp^3 с тетраэдрической координацией. Термический отжиг АПП приближает структуру пленок к графитовой фазе, устраняя связи sp^3 /2/. Локальный лазерный отжиг АПП /3/ мог бы поэтому послужить удобным средством при создании, в частности, электродных контактов и межсоединений в диэлектрических АПП при использовании их в электронной технологии. Такой подход аналогичен предложенному ранее для полимерных пленок /4/.

Эффективным методом исследования кристаллизации АПП является комбинационное рассеяние (КР) в силу его высокой чувствительности к нарушению трансляционной симметрии /5/, а также благодаря возможности проводить анализ участков поверхности площадью 1–10 $\mu\text{м}^2$ /6/, что особенно важно в случае локальной лазерной обработки. В настоящей работе с помощью КР изучены структурные превращения в АПП, подвергнутых лазерному отжигу.

Пленки толщиной 1 $\mu\text{м}$ осаждались из высокочастотного разряда в C_6H_6 на кремниевые подложки, поддерживаемые при комнатной температуре. Плотность пленок составляла 2,4 $\text{г}/\text{см}^3$, содержание водорода около 15%, удельное сопротивление порядка $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Отжиг проводился на воздухе сканирующим лучом Ar^+ лазера ($\lambda = 488 \text{ нм}$), сфокусированным в пятно диаметром 20 $\mu\text{м}$ по уровню 1/e. Скорость перемещения луча задавалась равной 100 $\mu\text{м}/\text{с}$. Спектры КР для возникающих проводящих полос регистрировались на установке MOLE Microprobe (Jobin-Ivon). Возбуждающее излучение ($\lambda = 514 \text{ нм}$) мощностью менее 20 мВт фокусировалось в центре полос в пятно диаметром около 1 $\mu\text{м}$.

Когда лазерная мощность превышала пороговое значение 500 мВт, контраст нарисованных полос становился достаточным для наблюдения их в оптический микроскоп и точного позиционирования возбуждающего луча. С увеличением мощности от 500 до 900 мВт ширина полос увеличивалась от 3 до 15 $\mu\text{м}$, а погонное сопротивление снижалось с 10^8 до 20 $\text{Ом}/\mu\text{м}$, что соответствует удельному сопротивлению $10^{-1} - 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, типичному для графита.

Монокристаллы графита дают в спектре КР единственную линию (линию G) с пиком при 1580 см^{-1} , а присутствие небольших кристаллитов графита приводит к появлению дополнительной линии D вблизи 1360 см^{-1} /5/. Обе эти линии наблюдаются в спектре КР АПП /7–9/, однако максимумы их сдвинуты вниз по частоте, а ширины увеличены, что объясняется /10/ совместным влиянием примеси связи sp^3 к основной связи sp^2 и углового разупорядочения связей. В согласии с этими результатами наши исходные пленки обнаруживают, как показано на рис. 1, линию G (1553 см^{-1}) и очень широкую линию D (1285 см^{-1}). Изменения характеристик спектров отожженных АПП (положение максимумов, ширины линий, а также отношение их интенсивностей) в зависимости от лазерной мощности показаны на рис. 2 и 3, где для сравнения приведены также аналогичные результаты из работы /8/, полученные при термическом отжиге АПП в атмосфере N_2 и H_2 . Лазерный и термический отжиг АПП проявляется в эволюции спектров КР почти одинаковым образом, если полагать, что достигаемая температура поверхности пропорциональна лазерной мощности, а именно, что 1 мВт падающей мощности вызывает нагрев на $1,1^\circ\text{C}$.

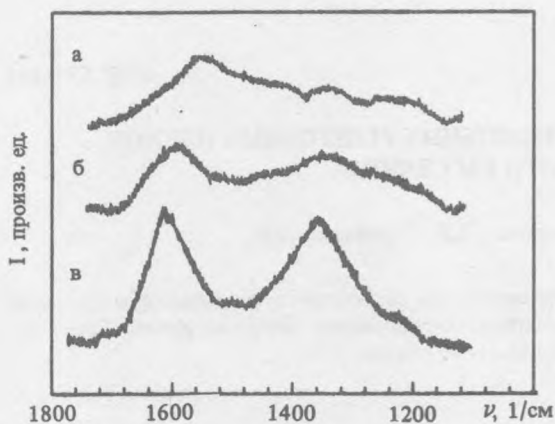


Рис. 1. Спектры КР до (а) и после отжига при лазерной мощности $P = 508$ мВт (б) и 850 мВт (в).

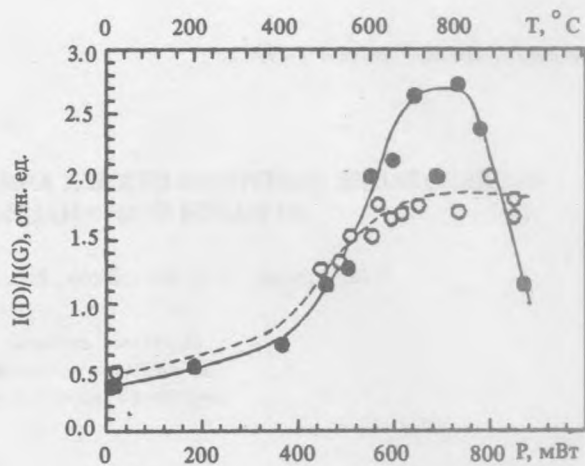


Рис. 2. Зависимость отношения интегральных интенсивностей линий D и G от лазерной мощности (светлые точки) и температуры отжига T (темные точки).

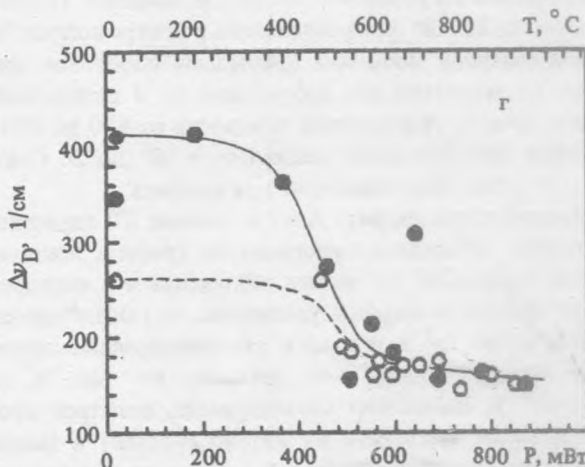
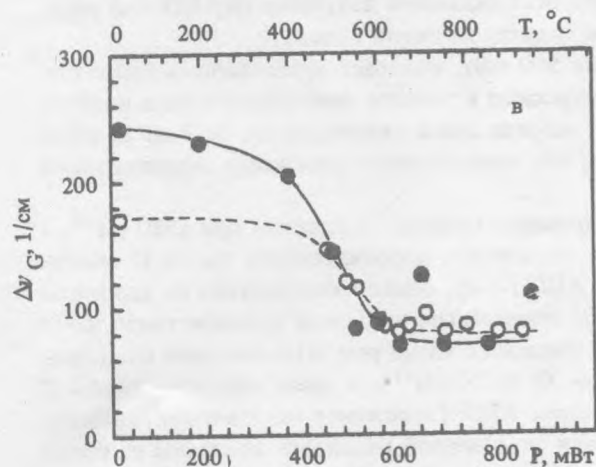
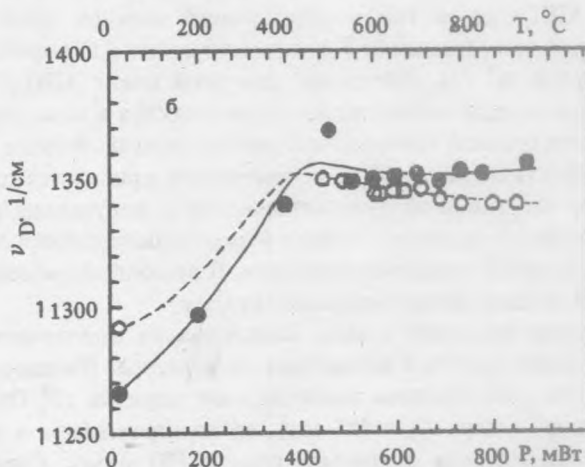
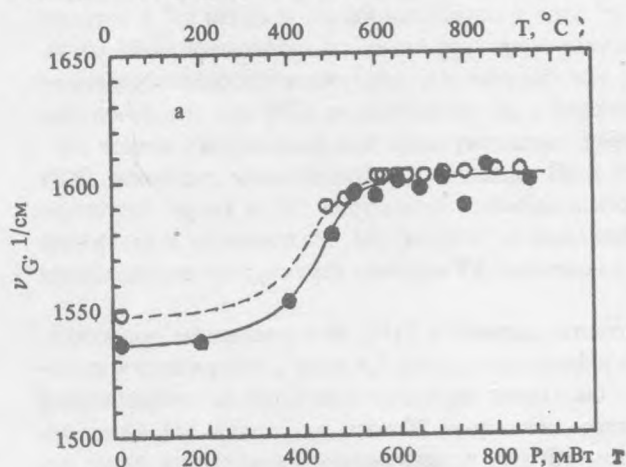


Рис. 3. Положения максимумов ν и ширины $\Delta\nu$ линий G (а, в) и D (б, г) в зависимости от лазерной мощности (светлые точки) и температуры отжига T (темные точки).

Возрастание отношения $I(D)/I(G)$ интегральных интенсивностей линий D и G в диапазоне мощности от 450 до 600 мВт свидетельствует об увеличении числа и размеров кристаллитов графита в аморфной матрице по мере повышения температуры /8/. Изменение величины $I(D)/I(G)$ в ходе структурных превращений может быть использовано для характеристики углеродных материалов /11/. В частности, для поликристаллического графита указанное отношение обратно пропорционально среднему размеру кристаллитов L /5/. Пользуясь данными этой работы, получим из рис. 2 оценку размера микрокристаллитов графитовой фазы $L = 27 \text{ \AA}$ для пленки, облученной при $P = 800 \text{ мВт}$, что сравнимо с результатами других авторов ($L = 27 \text{ \AA}$ /7/ и $L = 16 \text{ \AA}$ /8/), полученными с помощью той же процедуры для стадии отжига, соответствующей началу кристаллизации. Дальнейшее укрупнение кристаллитов должно приводить к снижению $I(D)/I(G)$ с ростом температуры /8, 11/, что не было, однако, достигнуто нами из-за недостаточно большой лазерной мощности.

Положение линии G при отжиге смещается в сторону высоких частот и при $P \approx 600 \text{ мВт}$ достигает постоянного значения $\nu = 1605 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3а). Постоянное положение пика D вблизи 1350 см^{-1} достигается уже при $P \approx 450 \text{ мВт}$ (рис. 3б). Ширины обоих пиков уменьшаются примерно вдвое при $P \geq 550 \text{ мВт}$, когда они принимают соответствующие асимптотические значения $\Delta\nu_G = 85 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_D = 160 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3 в, г). В целом можно констатировать хорошее согласие во многих деталях спектров КР АПП, подвергнутых лазерному и обычному отжигу /8/, несмотря на некоторые различия в структуре и методах приготовления исходных пленок. Это обстоятельство кажется естественным, если учесть, что при нагреве до 600°C исчезает координация sp^3 /2/ и происходит угловое упорядочение связей sp^2 , т.е. ослабляется действие факторов, вносящих наибольшее разнообразие в спектр КР АПП.

При $P \geq 600 \text{ мВт}$ существенным становится эффект окисления, сопровождающийся удалением углерода. При максимальной мощности, использованной в работе, лазерным травлением получали канавки глубиной 0,4 и шириной 5–10 мкм за время экспозиции 0,2 с.

Таким образом, изучены закономерности изменения спектров КР аморфных углеродных пленок, подвергнутых отжигу непрерывным лазерным излучением. С увеличением лазерной интенсивности происходит рост числа и размеров графитовых кластеров, и спектр приобретает вид, характерный для чрезвычайно мелкодисперсного графита. Сопоставление спектров АПП после лазерного и обычного отжига позволяет сделать вывод, что основные структурные превращения в АПП в обоих случаях происходят в диапазоне температур $450\text{--}600^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spitsyn B. V. et al. *Progr. Cryst. Growth and Charact.*, **17**, 79 (1988).
2. Dischler D. et al. *Solid State Comm.*, **49**, 105 (1983).
3. Prawer S. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1585 (1986).
4. Lyons A. M. *Mater. Res. Soc. Proc.*, **101**, 67 (1988).
5. Tuinstra F., Koenig J. L. *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970).
6. Adar F. *Microchem. J.*, **38**, 50 (1988).
7. Wada N. et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **35-36**, 543 (1980).
8. Dillon R. O. et al. *Phys. Rev.*, **B 29**, 3482 (1984).
9. Алексенко А. Е. и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 2, 37 (1989).
10. Veeman D. et al. *Phys. Rev.* **B 30**, 870 (1984).
11. Vidano R., Fischbach D. B. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **61**, 13 (1978).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 21 февраля 1990 г.